

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : **2 755 132**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
(21) N° d'enregistrement national : **96 13203**

(51) Int Cl⁶ : C 07 D 223/10, C 07 B 63/00

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

(22) Date de dépôt : 24.10.96.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 30.04.98 Bulletin 98/18.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : RHONE POULENC FIBER AND
RESIN INTERMEDIATES — FR.

(72) Inventeur(s) : CHIARELLI HENRI et LECONTE
PHILIPPE.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : RHONE POULENC CHIMIE.

(54) **PROCEDE DE TRAITEMENT DE LACTAMES.**

(57) La présente invention a trait au traitement de lactames
directement issus de leur procédé de synthèse, en évitant
le plus possible la formation d'oligomères.

Elle consiste plus précisément en un procédé de traite-
ment d'un lactame à partir du flux réactionnel issu d'une
hydrolyse cydisante d'un aminonitrile, caractérisé en ce
que le flux réactionnel sortant du réacteur d'hydrolyse est
refroidi en un laps de temps inférieur ou égal à 1 heure à
une température inférieure ou égale à 150°C avant son
fractionnement.

FR 2 755 132 - A1



PROCEDE DE TRAITEMENT DE LACTAMES

La présente invention a trait au traitement de lactames directement issus de leur procédé de synthèse, en évitant le plus possible la formation d'oligomères.

5 Les lactames, et plus particulièrement le caprolactame qui est la matière de base du polyamide 6, sont généralement distillés pour être séparés des composés à partir desquels ils ont été préparés et des sous-produits également formés lors de leur synthèse.

10 Le caprolactame est préparé industriellement de manière classique par une réaction de réarrangement de Beckmann de l'oxime de la cyclohexanone avec de l'acide sulfurique ou de l'oléum, suivie de la neutralisation du milieu par l'ammoniac, puis de la séparation et de la purification du caprolactame.

15 Les lactames peuvent également être issus de l'hydrolyse cyclisante des aminonitriles. Ils doivent alors être séparés de l'ammoniac formé, de l'eau non transformée, du solvant éventuellement utilisé, des composés organiques légers (c'est-à-dire ayant un point d'ébullition inférieur à celui du lactame), de l'aminonitrile éventuellement non transformé, ainsi que des composés organiques plus lourds (de point d'ébullition plus élevé que celui du lactame).

20 La purification du lactame, principalement par distillation, et plus particulièrement sa séparation de l'eau, n'est pas toujours effectuée immédiatement à la sortie du réacteur d'hydrolyse cyclisante.

25 Il a été observé qu'il se forme des oligomères du lactame, lorsque le flux réactionnel sortant du réacteur d'hydrolyse est maintenu pendant un laps de temps relativement long à une température supérieure à 50°C environ. En effet le maintien du mélange réactionnel en phase condensée liquide entraîne la formation d'oligomères.

De même, il a été constaté que si la durée moyenne de séjour du lactame dans l'appareil de distillation excède environ une heure à une température supérieure à 100°C, il se forme également des oligomères.

30 En outre, lorsque la distillation du lactame n'est pas effectuée immédiatement après sa préparation, ledit lactame est parfois stocké pendant une durée pouvant être relativement longue, c'est-à-dire à titre indicatif égale à plusieurs heures.

Il a été observé que le stockage pendant une durée de quelques heures du lactame brut, notamment en solution, à une température égale ou supérieure à 50°C conduit à la formation d'oligomères dudit lactame.

Selon l'appareillage utilisé, la présence de ces oligomères formés lors des différentes phases du traitement du flux issu de la réaction d'hydrolyse cyclisante, est susceptible de provoquer des bouchages, notamment dans les conduites entre le réacteur et la colonne de distillation ou le stockeur. En outre, la formation d'oligomères réduit le rendement global en lactame et crée des problèmes supplémentaires de purification et de recyclage.

La présente invention remédie à ces inconvénients en limitant le plus possible la formation des oligomères du lactame.

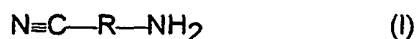
Elle consiste plus précisément en un procédé de traitement d'un lactame à partir du flux réactionnel issu d'une hydrolyse cyclisante en phase vapeur d'un aminonitrile, caractérisé en ce que le flux réactionnel sortant du réacteur d'hydrolyse est refroidi en un laps de temps inférieur ou égal à 1 heure à une température inférieure ou égale à 150°C avant son fractionnement.

Le refroidissement est effectué habituellement dans les procédés industriels par un échangeur thermique à circulation d'eau, d'air ou le cas échéant de vapeur ou encore de fluide caloporteur.

Lorsque le flux réactionnel est distillé sans délai, c'est-à-dire sans stockage, il est préférable pour l'économie du procédé de refroidir en un laps de temps le plus court possible, de préférence inférieur ou égal à 10 minutes, ledit flux à une température de 50°C à 150°C et de préférence de 70°C à 120°C. Il est également recommandé de limiter la durée d'alimentation de la colonne de distillation, c'est-à-dire le temps qui s'écoule entre la sortie du réacteur d'hydrolyse du flux réactionnel et la distillation proprement dite, à une heure au maximum et de préférence à 30 minutes. La distillation elle-même est conduite de manière à ce que le temps moyen de séjour du lactame dans l'appareil de distillation soit inférieur ou égal à 1 heure.

Lorsque le flux réactionnel n'est pas traité immédiatement et est stocké pendant une durée supérieure à 1 heure, le refroidissement est effectué en un laps de temps inférieur ou égal à 10 minutes et de préférence à une température inférieure ou égale à 50°C.

Le lactame mis en oeuvre dans le présent procédé est plus particulièrement choisi parmi ceux qui sont obtenus par hydrolyse cyclisante en phase vapeur, d'un aminonitrile aliphatique de formule générale (I) :



dans laquelle R représente un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 3 à 12 atomes de carbone.

Parmi les lactames, on peut plus particulièrement citer ceux qui servent de matière première pour la préparation des polyamides 4, 5, 6 et 11 et qui sont obtenus à partir des aminonitriles de formule (I), dans laquelle le symbole R représente un radical alkylène linéaire ayant 3, 4, 5 ou 10 atomes de carbone.

- 5 Comme indiqué précédemment, le caprolactame dont la polymérisation fournit le polyamide 6, qui est préparé à partir de l' amino-6 capronitrile (ou epsilon-capronitrile), est le lactame préférentiellement mis en oeuvre dans le procédé de l'invention.

- 10 A titre d'illustration non limitative du procédé de préparation de lactames, par hydrolyse cyclisante en phase vapeur d'aminonitriles de formule (I), on peut se référer par exemple aux brevets EP-A-0 659 741 ou WO-A-96/22974.

- 15 Le lactame à purifier est généralement sous forme d'une solution aqueuse ou alcoolique. L'hydrolyse cyclisante étant effectuée en phase vapeur, ledit lactame obtenu est le plus souvent en solution aqueuse. La concentration en lactame d'une telle solution est en général de 20 % à 80 % en poids par poids. L'aminonitrile représente habituellement jusqu'à 15 % du poids du lactame et le plus fréquemment de 0 % à 10 % de ce poids.

- 20 Le procédé de l'invention permet de manière générale de limiter la formation d'oligomères à une teneur telle que le phénomène soit pratiquement sans conséquence néfaste. Une telle teneur est généralement inférieure ou égale à 2 % en poids d'oligomères par poids de lactame et de préférence inférieure ou égale à 1 % en poids par poids.

- 25 De préférence, dans le procédé de l'invention, le lactame est conservé à une température inférieure ou égale à 40°C avant sa distillation si la durée de stockage est supérieure ou égale à 1 heure et/ou en ce que la distillation est conduite de manière à ce que le temps moyen de séjour du lactame dans l'appareil de distillation soit inférieur ou égal à 30 minutes.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

30 Exemple 1

On réalise l'hydrolyse cyclisante de l' amino-6 capronitrile par passage de 91g/h de ce composé et de 85 g/h d'eau à 300°C, sur 53 ml (22,7 g) d'alumine.

- 35 En sortie de réacteur, les gaz sont refroidis rapidement (moins de 5 minutes) à température ambiante (environ 20°C).

On obtient une solution aqueuse ammoniacale limpide contenant (dosage chromatographique) 47,5 % en poids de caprolactame et 2,9 % en poids d'aminocapronitrile. Cela correspond à un taux de transformation (TT) de l'aminocapronitrile de 94 % et à un rendement en caprolactame par rapport à l'aminocapronitrile chargé (RR) de 93 % (soit une sélectivité en caprolactame par rapport à l'aminocapronitrile transformé ou RT de 99 %)

On stocke cette solution pendant 3 mois à une température de 20°C environ, puis on la dose à nouveau par chromatographie. On n'observe pas de présence de précipité. On trouve alors 48 % en poids de caprolactame et 2,7 % en poids d'aminocapronitrile, ce qui, compte tenu de la précision des dosages, signifie que ces solutions brutes de caprolactame sont stables dans ces conditions.

Essai comparatif 1

On maintient une solution aqueuse contenant 50 % en poids d'un mélange équimoléculaire de caprolactame et d'ammoniac à 150°C pendant 6 heures. Par dosage on constate que 10 % du caprolactame ont été transformés, alors qu'un précipité d couleur brun-rouge s'est formé.

20 Exemple 2

On réalise l'hydrolyse cyclisante de l'amino-6 capronitrile par passage de 100 g/h de ce composé et de 64 g/h d'eau à 300°C, sur 200 ml (135 g) d'alumine.

En sortie de réacteur, les gaz sont refroidis rapidement (moins de 5 minutes) à température ambiante (environ 20°C).

On obtient une solution aqueuse ammoniacale limpide contenant (dosage chromatographique) du caprolactame et de l'aminocapronitrile en quantités correspondant à un taux de transformation de l'aminocapronitrile de 95,5 % et à un rendement en caprolactame par rapport à l'aminocapronitrile chargé de 95,5 % (soit une sélectivité en caprolactame par rapport à l'aminocapronitrile transformé de 100 %)

Essai comparatif 2

On réalise l'hydrolyse cyclisante de l'amino-6 capronitrile par passage de 100 g/h de ce composé et de 64 g/h d'eau à 300°C, sur 200 ml (135 g) de l'alumine utilisée dans l'exemple 2.

En sortie de réacteur, le flux réactionnel est refroidi et maintenu à environ 150°C pendant deux heures (au total), avant d'être refroidi en 10 secondes à température ambiante (environ 20°C). Pendant cette période de maintien à 150°C, le flux comporte alors une phase gazeuse et une phase condensée liquide.

- 5 On obtient une solution aqueuse ammoniacale contenant (dosage chromatographique) du caprolactame et de l'aminocapronitrile en quantités correspondant à un taux de transformation de l'aminocapronitrile de 98,5 % et à un rendement en caprolactame par rapport à l'aminocapronitrile chargé de 94 % (soit une sélectivité en caprolactame par rapport à l'aminocapronitrile transformé de seulement
- 10 95 %). Cette solution contient un précipité d'oligomères de caprolactame.

REVENDECATIONS

1) - Procédé de séparation d'un lactame à partir du flux réactionnel issu d'une hydrolyse cyclisante en phase vapeur d'un aminonitrile, caractérisé en ce que le flux réactionnel sortant du réacteur d'hydrolyse est refroidi en un laps de temps inférieur ou égal à 1 heure à une température inférieure ou égale à 150°C avant son fractionnement.

2) - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le flux réactionnel est refroidi à une température de 50°C à 150°C et de préférence de 70°C à 120°C avant d'être distillé.

3) - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le flux réactionnel est refroidi en un laps de temps inférieur ou égal à 10 minutes.

4) - Procédé selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que l'on limite la durée d'alimentation de la colonne de distillation, c'est-à-dire le temps qui s'écoule entre la sortie du réacteur d'hydrolyse du flux réactionnel et la distillation proprement dite, à une heure au maximum et de préférence à 30 minutes.

5) - Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que la distillation est conduite de manière à ce que le temps moyen de séjour du lactame dans l'appareil de distillation soit inférieur ou égal à 1 heure.

6) - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le refroidissement du flux réactionnel est effectué en un laps de temps inférieur ou égal à 10 minutes et à une température inférieure ou égale à 50°C avant d'être stocké pendant une durée supérieure à 1 heure.

7) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le lactame mis en oeuvre est choisi parmi ceux qui sont obtenus par hydrolyse cyclisante en phase vapeur, d'un aminonitrile aliphatique de formule générale (I) :



dans laquelle R représente un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 3 à 12 atomes de carbone.

8) - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le lactame mis en oeuvre est choisi parmi ceux qui sont obtenus par hydrolyse cyclisante en phase vapeur, d'un aminonitrile aliphatique de formule générale (I), dans laquelle R représente un radical alkylène linéaire ayant 3, 4, 5 ou 10 atomes de carbone.

5

9) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le lactame mis en oeuvre est le caprolactame.

10) - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la distillation est conduite de manière à ce que le temps moyen de séjour du lactame dans l'appareil de distillation soit inférieur ou égal à 30 minutes.

11) - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le lactame est conservé à une température inférieure ou égale à 40°C avant d'être stocké pendant une durée supérieure ou égale à 1 heure.

15

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 538682
FR 9613203

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,A	EP 0 659 741 A (RHONE POULENC CHIMIE) 28 Juin 1995 * le document en entier *	1-11
D,A	WO 96 22974 A (RHONE POULENC FIBER AND RESIN ;COTTING MARIE CHRISTINE (FR); LAURE) 1 Août 1996 * le document en entier *	1-11
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C07D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
1 Juillet 1997		Kissler, B
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>..... & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

